

PAT-NO: JP411290873A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11290873 A

TITLE: METHOD AND APPARATUS FOR TREATING NITRIC ACID  
WASTE  
LIQUID

PUBN-DATE: October 26, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUZUGAKI, HIROSHI	N/A
IWAMORI, TOMOYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAPAN ORGANO CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10101312

APPL-DATE: April 13, 1998

INT-CL (IPC): C02F001/74, B01J019/00 , C02F001/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably decompose nitric acid waste liq. with high concn. for a long time without generating corrosion of apparatus by a method wherein ammonia is excessively added to a nitrogen compd. in a nitrate-form and supercritical water decomposition reaction is performed at the supercritical temp. of water or higher.

SOLUTION: Nitric acid waste liq. is fed under pressure and is mixed with a water soln. contg. ammonia fed under pressure and the mixture is preheated by means of a heat exchange type preheater 2 through a confluent pipe 1 and is heated at a supercritical temp. by means of a heater 3 and is

introduced into a reactor 5 through a feed pipeline 4. In the heat exchange type preheater 2, heating is performed with a heat medium fed from a regeneration heat exchanger 7 through a heat medium pipeline 9 and the heat medium cooled by heat exchange in the heat exchange type preheater 2 is sent to the regeneration heat exchanger 7 through a heat medium pipeline 8. Supercritical water decomposition reaction of the nitric acid waste liq. and ammonia fed into the reactor 5 is performed in the reactor 5 and nitrogen compd. in a nitrate-form is reductively decomposed. The treated fluid after reductive decomposition is discharged from a discharging pipeline 6 and is cooled in the regeneration heat exchanger 7 and the pressure is reduced to the atmospheric pressure by a pressure reducing valve and the mixture is separated into the treated water and exhaust gas in a gas-liq. separator 10.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-290873

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 2 F 1/74

1 0 1

C 0 2 F 1/74

1 0 1

B 0 1 J 19/00

Z A B

B 0 1 J 19/00

Z A B Z

C 0 2 F 1/58

C D K

C 0 2 F 1/58

C D K P

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-101312

(22) 出願日 平成10年(1998)4月13日

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 鈴木 裕志

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(72) 発明者 岩森 智之

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岸田 正行 (外3名)

(54) 【発明の名称】 硝酸廃液処理方法およびその装置

(57) 【要約】

【課題】 高濃度の硝酸廃液を、長期間安定に、しかも装置腐食を起こすことなく分解処理する方法を提供する。

【解決手段】 亜硝酸または硝酸等の硝酸態窒素化合物を含む硝酸廃液を臨界温度・圧力以上の水の存在下に超臨界水分解反応で分解処理する方法であって、硝酸態窒素化合物に対してアンモニアを過剰に添加し、水の臨界温度以上で超臨界水分解反応を行うことを特徴とする硝酸廃液の処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜硝酸または硝酸等の硝酸態窒素化合物を含む硝酸廃液を臨界温度・圧力以上の水の存在下に超臨界水分分解反応で分解処理する方法であって、硝酸態窒素化合物に対してアンモニアを過剰に添加し、水の超臨界温度以上で超臨界水分分解反応を行うことを特徴とする硝酸廃液の処理方法。

【請求項2】 亜硝酸または硝酸等の硝酸態窒素化合物に対してアンモニアを1.3倍モル以上添加することを特徴とする請求項1に記載の硝酸廃液の処理方法。

【請求項3】 超臨界水分分解処理後の処理流体を冷却後気液分離し、処理流体からアンモニアを分離濃縮し、該アンモニア濃縮水を硝酸廃液の超臨界水分分解反応に用いることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の硝酸廃液の処理方法。

【請求項4】 亜硝酸または硝酸等の硝酸態窒素化合物を含む硝酸廃液を臨界温度・圧力以上の水および酸化剤の存在下に、有機物を超臨界水酸化分解反応により酸化分解し、その反応熱を利用して亜硝酸または硝酸等の硝酸態窒素化合物を超臨界水分分解することを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の硝酸廃液の処理方法。

【請求項5】 超臨界水分分解反応器と、この超臨界水分分解反応器に亜硝酸または硝酸等の硝酸態窒素化合物を含む硝酸廃液、過剰のアンモニアおよび水または超臨界水を供給する供給系と、超臨界水分分解された後の処理流体を排出する排出系を備えた超臨界水分分解装置において、前記排出系に気液分離によりアンモニアを分離濃縮するアンモニア分離濃縮装置を設け、分離濃縮したアンモニア水を供給系に戻すアンモニア返送系を設けたことを特徴とする硝酸廃液の処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体製造工場やメッキ工場等から排出される高濃度の硝酸廃液や、火力または原子力発電所等から排出される高濃度の硝酸アンモニウム廃液を分解処理する方法およびその装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】硝酸廃液の処理方法としては、微生物処理による生分解法や、イオン交換樹脂による吸着等の物理的方法が知られている。

【0003】硝酸廃液を微生物で分解処理するためには、硝酸濃度が1%以下の希薄溶液でなければならず、高濃度の硝酸廃液をそのまま微生物で処理することはできない。従って、高濃度の硝酸廃液を、微生物により分解処理するためには、1%以下に希釈して処理する必要があり、処理効率が悪くしかも維持管理が非常に難しくなるという欠点がある。

【0004】一方、イオン交換樹脂による吸着等の物理

的方法は高濃度の硝酸廃液を処理することができ、廃液中から硝酸を除去することは可能であるが、基本的にはイオン交換樹脂等で硝酸を濃縮するだけの操作であり、硝酸廃液処理の根本的な解決とはならない。

【0005】その他の硝酸廃液処理方法として、加圧下140～370℃程度の水中で、硝酸や硝酸アンモニウム廃液にアルコール等の還元物質を添加して、還元用固体触媒により硝酸イオンをアンモニウムイオンに還元する、いわゆる触媒湿式還元法がある（特開平9-70589号）。また、硝酸アンモニウム含有廃水にCOD成分とアンモニアを添加して、特定の触媒と特定量の酸素の存在下かつ特定条件下で湿式熱分解する触媒湿式酸化法もある（特公平6-47101号）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】特開平9-70589号公報に記載された技術では、分解生成物としてアンモニウムイオンが生成するため、アンモニウムイオンの処理が別途必要となる。理論当量の還元物質を添加すれば、理論的には硝酸イオンもアンモニウムイオンもなく、アンモニウムイオンの処理が不要となる可能性がある。しかし、還元物質を理論当量加えることは難しく、またたとえ添加量を最適化したとしても、還元物質濃度が律速となり、硝酸消失速度も遅くなるため、装置の大型化が避けられない。

【0007】また、処理対象液は硝酸によりpHが低下しているため、装置の腐食が著しく進行する。pHを低下させないために廃液濃度を薄くすれば、処理容量が増加することになる。アルカリを加えて、硝酸廃液を中和した場合は、分解反応後に処理液がアルカリ性になり、pHが高くなりすぎることにより、装置が脆化する。特公平6-47101号公報に記載された技術は、アンモニアを添加して触媒により湿式酸化するため、処理水中にアンモニアが残らず、pHは中性付近に保持可能である。しかし、この方法では、硝酸とアンモニアが選択的に反応し、かつ残存アンモニアを酸化剤により酸化することになり、その触媒選択は困難になる。

【0008】また、特開平9-70589号公報および特公平6-47101号公報に記載の技術はともに触媒を必要とするが、廃液中に当然含まれる塩類や微粒子等により触媒が著しく劣化するため、長期的な安定運転という面から問題がある。

【0009】本発明が解決しようとする課題は、高濃度の硝酸廃液を、長期間安定に、しかも装置腐食を起こすことなく分解処理する方法および装置を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための、請求項1に記載の発明は、硝酸イオンを含む硝酸廃液を臨界温度・圧力以上の水の存在下に超臨界水分分解反応で分解処理する方法であって、硝酸イオンに対してア

ンモニアを過剰に添加し、水の臨界温度以上で超臨界水分分解反応を行うことを特徴とする硝酸廃液の処理方法に関するものである。

【0011】上記課題を解決するための請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、硝酸イオンに対してアンモニアを1.3倍モル以上添加することを特徴とするものである。

【0012】上記課題を解決するための請求項3に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の発明において、超臨界水分分解処理後の処理流体を冷却後気液分離し、処理流体からアンモニアを分離濃縮し、該アンモニア濃縮水を硝酸廃液の超臨界水分分解反応に用いることを特徴とするものである。

【0013】上記課題を解決するための請求項4に記載の発明は、請求項1ないし請求項3に記載の発明において、硝酸イオンおよび有機物を含む硝酸廃液を臨界温度・圧力以上の水および酸化剤の存在下に、有機物を超臨界水酸化分解反応により酸化分解し、その反応熱を利用して硝酸イオンを超臨界水分分解することを特徴とするものである。

【0014】上記課題を解決するための請求項5に記載の発明は、超臨界水分分解反応器と、この超臨界水分分解反応器に硝酸イオンおよび過剰のアンモニアを含む硝酸廃液および水または超臨界水を供給する供給系と、超臨界水分分解された後の処理流体を排出する排出系を備えた超臨界水分分解装置において、前記排出系に気液分離によりアンモニアを分離濃縮するアンモニア分離濃縮装置を設け、分離濃縮したアンモニア水を供給系に戻すアンモニア返送系を設けたことを特徴とする硝酸廃液の処理装置に関するものである。

【0015】本発明の処理対象となる硝酸廃液とは、亜硝酸または硝酸等の硝酸態窒素化合物を含むものであり、「亜硝酸または硝酸等」というのは硝酸態窒素化合物を例示するものであり、すべての酸化窒素化合物が含まれる。

【0016】このような硝酸廃液としては、半導体製造工場やメッキ工場等から排出される高濃度の硝酸廃液や、火力または原子力発電所等から排出される高濃度の硝酸アンモニウム廃液等が挙げられる。

【0017】請求項1に記載した発明は、硝酸廃液に過剰のアンモニアを添加して、水の臨界温度以上の温度で超臨界水分分解反応により硝酸態窒素化合物を還元分解することを特徴とするものである。

【0018】添加するアンモニアの量は、硝酸態窒素化合物還元に必要な理論量より過剰とし、処理対象廃液の硝酸態窒素化合物の濃度変動がある場合でも、処理水中に硝酸態窒素化合物が残ってpHが低下することのないようにする。アンモニアの過剰量としては、硝酸態窒素化合物に対し1.3倍モル以上用いることが好ましい。なお、硝酸廃液の中にアンモニアが既に含まれている場

合は、その量に応じてアンモニアの添加量を決定すればよい。

【0019】本発明の超臨界水分分解に用いられる反応器は、パイプ型でもベッセル型でもよく、パイプ型においてより効果的に使用される。本発明における超臨界水分分解の反応条件は、反応温度が水の臨界温度以上、好ましくは375～410℃前後であり、反応圧力は22～50MPa、好ましくは22～25MPaである。

【0020】本発明により、過剰のアンモニアを加えた硝酸廃液を超臨界水分分解することによって、亜硝酸または硝酸等の硝酸態窒素化合物は還元分解され、還元分解後の処理流体は、還元分解生成物である窒素ガス、酸化窒素と水からなる。

【0021】処理流体中にアンモニアが残存するが、処理流体中からアンモニアを分離濃縮することにより、回収したアンモニアを再度硝酸廃液の還元を使用することができる。アンモニアの濃縮分離方法は、アンモニアを分離濃縮できる方法であれば特に限定されないが、例えばアンモニーストリッピングや蒸留濃縮等を挙げることができる。

【0022】アンモニアを濃縮して除去した後の処理水は、直接放流するかあるいは再利用が可能な程度の良好な水質の水として系外に排出できる。

【0023】過剰のアンモニアを添加した硝酸廃液を水の臨界温度以上に上昇させる方法として、例えば熱交換器を設けて予め加熱しておいてから、電熱器やボイラ等により不足する熱量を供給して加熱する方法を挙げることができる。この方法では、反応温度が水の臨界温度以上であれば、硝酸態窒素化合物とアンモニアの反応が進行し、廃液中から硝酸態窒素化合物を分解除去することができる。この方法において、熱交換器として、処理後の流体と廃液を直接熱交換する方法と、処理後の流体から熱媒を介して熱を回収し、熱媒により廃液を加熱する方法があるが、廃液を加熱できれば、その方法は特に限定されない。

【0024】過剰のアンモニアを添加した硝酸廃液を水の臨界温度以上に上昇させる別の方法として、処理する硝酸廃液と共に、有機物等の可燃性物質と酸化剤を反応器に供給し、超臨界水中で反応させ、有機物が超臨界水酸化反応により酸化分解される際に発生する反応熱を利用する方法がある。この方法においても、反応温度が水の臨界温度以上であれば、硝酸態窒素化合物とアンモニアの反応は進行し、硝酸廃液中の硝酸態窒素化合物を分解除去することができるが、有機物の不完全酸化による一酸化炭素の生成を防止するため、反応温度は500℃以上とすることが好ましい。有機物を超臨界水酸化するための酸化剤としては、例えば、空気、酸素、過酸化水素等を使用することができる。酸化熱を利用するための有機物としては、例えば重油、イソプロピルアルコール等を挙げることができる。

【0025】上記2つの方法は、硝酸廃液の性状によって使い分けることが可能であり、硝酸廃液中の主成分が硝酸や硝酸アンモニウム等の硝酸態窒素化合物である場合には、前述の方法が適している。また、硝酸廃液中に有機物が混在している場合や硝酸廃液の他に有機性の廃液をも処理する場合には後述の方法が適している。また、上記両者の方法を適宜組み合わせることで硝酸廃液を分解処理してもよい。

【0026】

【発明の実施の形態】実施形態1

図1に請求項5に記載した本発明の硝酸廃液処理装置の一実施形態の概要をフロー図により示す。

【0027】硝酸廃液は、図示しないポンプにより加圧供給され、同じく図示しないポンプにより加圧供給されたアンモニアを含む水溶液と混合され、合流管1を介して、熱交換式予熱器2で予熱され、加熱器3で超臨界温度に加熱されて、供給配管4を介して、反応器5に導入される。熱交換式予熱器2は、熱媒配管9により再生熱交換器7から供給された熱媒により加熱される。熱交換式予熱器2で熱交換により冷却された熱媒は熱媒配管8

を介して、再生熱交換器7へ送られる。

【0028】反応器5は、既知のベッセル型と称される縦筒型の反応器であっても、パイプ型と称される管状型の反応器であってもよいが、図1に示したのはパイプ型反応器である。

【0029】超臨界水分解を行う反応器5に供給された硝酸廃液とアンモニアは、反応器5内で超臨界水分解反応により硝酸態窒素化合物が還元分解される。

【0030】還元分解後の処理流体は、排出配管6より排出される。処理流体は再生熱交換器7により冷却され、図示しない減圧弁により大気圧まで減圧され、やはり図示しない気液分離器により処理水と排ガスに分離される。処理水は、アンモニア濃縮器10により、濃縮分離し、分離したアンモニアはアンモニア排出配管12より排出される。分離濃縮されたアンモニアは、アンモニア排出配管12を介して硝酸廃液還元用のアンモニアに加えることができる。再生熱交換器7で処理流体の冷却に用いられた熱媒は、熱交換により加熱され熱媒配管9を介して予熱器2に供給される。

【0031】処理水排出配管11より排出される処理水は、硝酸態窒素化合物およびアンモニアが除去されており、そのまま放流または再利用することができる。

【0032】実施形態2

図2に請求項5に記載した本発明の硝酸廃液処理装置の他の一実施形態の概要をフロー図により示す。

【0033】図2に示した硝酸廃液処理装置は、硝酸廃液に有機物と酸化剤を加えて超臨界水酸化反応による酸化反応熱を利用するものであり、図1と同一の構成要素には、同一の符号を付し、詳細な説明は省略する。図1の装置と異なる点は、硝酸廃液の超臨界水分解反応に必要な反応熱を、有機物の超臨界水酸化反応熱により供給するものである。従って、図1における、加熱器3を省略することができる。図2における硝酸廃液処理装置では、硝酸廃液およびアンモニアを加えた被処理液に、図示しないポンプにより有機物と酸化剤を加圧供給する。反応器5内では、有機物と酸化剤が超臨界水酸化分解反応し、酸化分解熱が発生し、反応系内が水の臨界温度以上に加熱され、硝酸態窒素化合物とアンモニアが超臨界水分解反応して硝酸窒素態化合物が還元分解される。

【0034】超臨界水分解処理された処理流体は、再生熱交換器7により冷却され、図示しない減圧弁により大気圧まで減圧される。処理流体は蒸留塔13により気液分離とアンモニア濃縮を同時に行い、アンモニアが除去された缶出液は処理水として処理水排出配管11により排出される。分離濃縮されたアンモニアは、アンモニア排出配管12を介して硝酸廃液還元用のアンモニアに加えることができる。

【0035】

【実施例】図1に示したような硝酸廃液処理装置を用いて、硝酸廃液処理を行った。超臨界水分解を行う反応器はチューブ型反応器(φ6.8mm×1800mm)を用いた。予熱器は熱交換式予熱器を用い、再生熱交換器間での熱交換の熱媒に水を用いた。加熱器は電気加熱を用いて加熱し、以下の反応条件で硝酸廃液を処理した。アンモニア濃縮器として蒸留濃縮器を用いた。

【0036】表1中、「被処理水」とは分解処理の対象となる硝酸廃液およびそれに加えたアンモニア水および硝酸廃液にアンモニア水を混合した後の液(反応器への供給源)のことであり、「処理流体」とは超臨界水分解により還元分解され反応器から排出された処理流体のことであり、「アンモニア水」とは処理流体をアンモニア濃縮して得られるアンモニア水のことであり、「処理水」とはアンモニアを除去した後の処理水のことであり、

【0037】

【表1】

7		8
反応条件	反応温度 (°C)	400
	反応圧力 (MPa)	25
	反応時間 (分)	1
	処理量 (ℓ/hr)	3
被処理水	7%ニ7水を混合した後の硝酸イオン濃度 (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /ℓ)	20000
	7%ニ7水を混合した後のアンモニウムイオン濃度 (mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /ℓ)	10000
	7%ニ7水を混合した後のNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> モル比	1.72
	硝酸廃液量 (ℓ/hr)	2
	硝酸廃液中硝酸イオン濃度 (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /ℓ)	30000
	添加アンモニア水量 (ℓ/hr)	1
	添加アンモニア水のアンモニウムイオン濃度 (mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /ℓ)	30000
処理流体	処理流体中の硝酸イオン濃度 (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /ℓ)	ND*
	処理流体中のアンモニウムイオン濃度 (mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /ℓ)	2500
ニアンモ	アンモニア濃縮液量 (ℓ/hr)	0.25
	アンモニア濃縮液中のアンモニウムイオン濃度 (mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /ℓ)	30000
処理水	処理水量 (ℓ/hr)	2.75
	処理水中のアンモニウムイオン濃度 (mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /ℓ)	ND*

\* ND : 検出下限値以下であることを示す。

【0038】表1に示した結果から明かなように、硝酸はほぼ完全に分解除去された。被処理廃液（アンモニア水を混合した後の比処理液）および処理流体中には弱アルカリ性のアンモニアが存在するので、反応器や配管が腐食されることがなく、処理流体中のアンモニアもほぼ完全に分離除去することができた。分離したアンモニアは、硝酸廃液の還元用に再利用することができる。アンモニアを除去した後の処理水は、硝酸およびアンモニアがほぼ完全に除去されているので、そのまま放流してもよく、再利用してもよい。

【0039】

【発明の効果】超臨界水中での反応であるので、反応速度が速く、硝酸還元用の触媒が不要であり、長期間安定して硝酸廃液を処理することができる。

【0040】また、弱アルカリ性を示すアンモニアを過剰に使用して硝酸態窒素化合物を還元するため、処理対象液のpHが低下することがなく、またpHが極端に高くなることもないため、反応器や配管を腐食するおそれがない。

【0041】超臨界水分解反応後の処理流体中に残存するアンモニアは、容易に濃縮分離することが可能であ \*

り、濃縮分離後のアンモニアは硝酸態窒素化合物の還元により再利用できるため、硝酸廃液の処理コストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の硝酸廃液処理装置の一実施形態を示すフロー図。

【図2】本発明の硝酸廃液処理装置の他の一実施形態を示すフロー図。

【符号の説明】

- 1 合流管
- 2 熱交換式予熱器
- 3 加熱器
- 4 供給配管
- 5 反応器
- 6 排出配管
- 7 再生熱交換器
- 8, 9 熱媒配管
- 10 アンモニア濃縮器
- 11 処理水排出配管
- 12 アンモニア供給配管
- 13 蒸留塔

